

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/004033

International filing date: 15 April 2005 (15.04.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE
Number: 10 2004 018 338.4
Filing date: 15 April 2004 (15.04.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 24 June 2005 (24.06.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 10 2004 018 338.4

Anmeldetag: 15. April 2004

Anmelder/Inhaber: Sto AG, 79780 Stühlingen/DE

Bezeichnung: Beschichtungsmaterial

IPC: C 09 D, C 08 K

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 30. Mai 2005
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag


Stremme

LEINWEBER & ZIMMERMANN

PATENTANWÄLTE
EUROPEAN PATENT ATTORNEYS
EUROPEAN TRADEMARK ATTORNEYS

Dipl.-Ing. H. Leinweber (1930 - 1976)
Dipl.-Ing. H. Zimmermann (1962 - 2002)
Dipl.-Phys. Dr. Jürgen Kraus
Dipl.-Ing. Thomas Busch
Dipl.-Phys. Dr. Klaus Seranski

Rosental 7
D-80331 München
TEL +49-89-23 11 24-0
FAX +49-89-23 11 24-11

den 15. April 2004 ksokgs

Unser Zeichen

Sto AG
Ehrenbachstraße 1
D-79780 Stühlingen

BESCHICHTUNGSMATERIAL

Die Erfindung betrifft ein Beschichtungsmaterial mit einem Bindemittel und einem Teilchen mit einer Größe von weniger als 100 μm und/oder einem eine Oberflächenrauigkeit von weniger als 100 μm oder weniger aufweisenden Füllstoff sowie die Verwendung eines derartigen Beschichtungsmaterials zur Beschichtung von Fassaden und anderen Bauwerksteilen.

Beschichtungsmaterialien der vorstehend angegebenen Art werden aus optischen oder bauphysikalischen Gründen zur Beschichtung von Fassaden und anderen Bauwerksflächen eingesetzt. Dabei hat es sich allerdings als problematisch erwiesen, daß die Reinigung von mit solchen Beschichtungsmaterialien beschichteten Flächen oft schwierig und kostspielig ist. Daher wird schon seit langem nach Möglichkeiten gesucht, die Oberflächen von mit derartigen Beschichtungsmaterialien beschichteten Flächen selbstreinigend auszuführen.

Im Zusammenhang mit dem Erhalt von selbstreinigenden Oberflächen sind schon lange Beschichtungsmaterialien auf Basis mineralischer Farben bekannt, die an der Oberfläche einem ständigen Abbau unterliegen. Durch diesen auch als „Kreidung“ bezeichneten Prozeß erneuern sich die Oberflächen ständig und anhaftender Schmutz wird mit der sich zersetzenden Beschichtung abgelöst. Diese Oberflächen haben allerdings den Nachteil, daß der ungleichmäßige und in einigen Fällen vollständige Abbau exponierter Stellen zu fleckigen Oberflächen führt und daß die Kreidung nicht nur einen schnellen Abbau der Beschichtung und somit verkürzte Sanierungsintervalle verursacht, sondern bei Berührung der beschichteten Oberfläche eine Verschmutzung des berührenden Stoffes (z. B. Kleidung) mit den Abbauprodukten der Beschichtung erfolgt.

Neben den selbstreinigenden Beschichtungsstoffen auf Basis mineralischer Farben sind auch selbstreinigende Beschichtungsmaterialien in Form von Silikonharzfarben bekannt geworden. Silikonharzfarben bilden eine hydrophobe Oberfläche, die von Niederschlagswasser kaum benetzt wird. Schmutzpartikel werden vom abfließenden Wasser von der Oberfläche gewaschen. Bei derartigen Beschichtungsmaterialien hat es sich allerdings als problematisch erwiesen, daß die zum Erhalt der Selbstreinigungseigenschaften benötigte Hydrophobie erst nach einer mehrmonatigen Bewitterung voll ausgebildet ist, weil erst dann im Beschichtungsmaterial enthaltene wasserlösliche Bestandteile vom Regen vollständig ausgewaschen worden sind. Das führt aber dazu, daß innerhalb der ersten Monate nach Ausführung der Beschichtung eine verstärkte Verschmutzung auftreten kann. Eine solche Verschmutzungsneigung wird insbesondere nach langen Trockenperioden beobachtet, nach denen sich große Mengen von Schmutzpartikeln und Schadstoffen in der Atmosphäre befinden und vom Niederschlagswasser aufgenommen werden. Die Schmutzpartikel lagern sich auf benetzbaren Oberflächen ab und führen zu einer Beeinträchtigung des Aussehens der Fassaden und anderer verschmutzter Flächen, auf denen sie abgelagert sind.

In der WO 00/39049 ist die Herstellung selbstreinigender Flächen unter Verwendung von Beschichtungsmaterialien der eingangs beschriebenen Art beschrieben. Die in dieser Schrift beschriebenen Beschichtungsmaterialien enthalten Füllstoffe mit einer zumindest bimodalen Teilchengrößenverteilung, wobei einerseits Teilchen mit einer Teilchengröße von wenigstens 5 µm und andererseits Teilchen mit einer Teilchengröße von höchstens 3 µm eingesetzt werden. Mit derartigen Beschichtungsmaterialien wird erreicht, daß verschmutztes Regenwasser von der Oberfläche eines Gegenstands abläuft und auf der Oberfläche

abgelegte Staubteilchen von den abrollenden Wassertropfen mitgenommen werden. Ferner ergibt sich bei Einsatz der in der genannten Schrift beschriebenen Beschichtungsstoffe durch das unter Verwendung der besonderen Füllstoffe erreichte Abfließen des Regenwassers eine dauerhaft trockene Fassade. Dadurch können Feuchteschäden, insbesondere an Wetterseiten der Fassade, vermieden werden. Des weiteren wird durch die erreichte Trocknung der Fassaden Mikroorganismen eine wichtige Lebensgrundlage, nämlich das Wasser, entzogen, so daß unter Verwendung der bekannten Beschichtungsmaterialien erhaltene Fassadenoberflächen auf natürliche Weise, ohne Zugabe von Bioziden, vor Befall von Pilzen, Algen, Flechten usw. geschützt werden können. Ein mit den aus der WO 00/39049 bekannten Beschichtungsmaterialien vergleichbares Beschichtungsmaterial ist auch in der EP 0 772 514 B1 beschrieben. Bei dem in dieser Schrift angegebenen Beschichtungsmaterial wird eine selbstreinigende Oberfläche dadurch erhalten, daß eine Oberflächenstruktur mit Erhebungen in einem Abstand von 5 bis 200 µm unter Verwendung von hydrophoben Polymeren oder dauerhaft hydrophobierten Materialien erzeugt werden, wobei darauf geachtet wird, daß die Erhebungen nicht durch Wasser oder durch Wasser mit Detergenzien ablösbar sind. Durch diese Mikrostruktur der Oberflächen wird eine selbstreinigende Eigenschaft erhalten, welche auf eine sogenannte Superhydrophobie, hervorgerufen durch spezielle Mikrostrukturen, zurückzuführen ist. Diese Eigenschaft ist als „Lotus-Effekt“ bekannt geworden. Nach der genannten Schrift kann die gewünschte Oberflächenstruktur durch Nachbehandlung der Oberfläche, wie z.B. durch Prägen, Ätzen, Fräsen oder auch durch Bestauben der Oberflächen erreicht werden, wobei in jedem Fall sichergestellt werden soll, daß die so erhaltenen Erhebungen nicht durch Wasser oder durch Wasser mit Detergenzien abgelöst werden. Die in den genannten Schriften beschriebene selbstreinigende Oberflächenstruktur läßt sich auf glatten Oberflächen auch durch die Verwendung spezieller Sprays erreichen.

Bei Verwendung von aus der EP 0 772 514 B1 und der WO 00/39049 bekannten Beschichtungsmaterialien, wie z. B. den beschriebenen Sprays für glatte Flächen, hat sich allerdings gezeigt, daß die ursprünglich beobachteten herausragenden Selbstreinigungseigenschaften auch dann nicht dauerhaft erhalten werden können, wenn, wie in der EP 0 772 514 B1 herausgestellt, sorgfältig darauf geachtet wird, daß die Mikrostruktur nicht durch Wasser oder durch Wasser mit Detergenzien abgelöst werden kann.

Angesichts dieser Probleme im Stand der Technik liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, Beschichtungsmaterialien der eingangs beschriebenen Art bereitzustellen, deren

selbstreinigende Eigenschaften dauerhaft erhalten bleiben, wenn sie von Zeit zu Zeit Regen oder bewegtem Wasser ausgesetzt sind.

5 Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch eine Weiterbildung der bekannten Beschichtungsmaterialien gelöst, die im wesentlichen dadurch gekennzeichnet ist, daß das Bindemittel zumindest teilweise katalytisch abbaubar ist und das Beschichtungsmaterial mindestens ein katalytisch wirksames Mittel enthält.

10 Diese Erfindung geht auf die Erkenntnis zurück, daß der bei den bekannten Beschichtungsmaterialien beobachtete Verlust der selbstreinigenden Eigenschaften im wesentlichen darauf zurückzuführen ist, daß es neben den in der EP 0 773 514 B1 angesprochenen Beeinträchtigungen der Oberflächenstruktur durch Ablösung von Oberflächenpartikeln bei Kontakt mit Wasser und/oder Detergenzien auch zu Veränderungen der Oberflächenstruktur durch mechanische Belastungen kommen kann. Durch diese beispielsweise
15 durch mit der Luft mitgeführte Partikel hervorgerufenen Belastungen kann es zu einer Beschädigung der Mikrostruktur von Fassadenoberflächen kommen, welche den Verlust der selbstreinigenden Eigenschaften mit sich bringt.

Bei Verwendung erfindungsgemäßer Beschichtungsmaterialien erfolgt eine selbsttätige Regeneration solchermaßen beschädigter Oberflächen, in dem durch katalytischen Abbau von Bindemittelschichten zwischen den Füllstoffteilchen ständig neue Mikrostrukturen erzeugt werden. Aufgrund der Verwendung von Füllstoffteilchen mit einer Größe und/oder Oberflächenrauigkeit im Bereich von weniger als 100 µm weisen diese neu erzeugten Oberflächenstrukturen ebenfalls die gewünschte Superhydrophobie auf, so daß
25 Oberflächen gebildet werden können, welche dauerhaft selbstreinigende Eigenschaften behalten. Dabei wird von der Erkenntnis Gebrauch gemacht, daß die gemäß EP 0 772 514 B1 gerade zu vermeidende Ablösung von Oberflächenschichten im Hinblick auf den Erhalt der gewünschten Eigenschaften dann mit Vorteil eingesetzt werden kann, wenn das Beschichtungsmaterial Teilchen mit der gewünschten Oberflächenstruktur bzw. Teilchengröße
30 aufweist.

Dabei führt der beim Einsatz erfindungsgemäßer Beschichtungsmaterialien auftretende katalytische Abbau von Bindemitteln auch nicht zu den beim Einsatz der eingangs beschriebenen mineralischen Farben auftretenden Problemen, weil die Geschwindigkeit
35 des katalytischen Abbaus des Bindemittels durch Einsatz geeigneter, katalytisch wirksamer

Mittel so gesteuert werden kann, daß es nicht zu einer sichtbaren Verschmutzung hervorruft. Die Anlagerung von Abbauprodukten kommt, weil diese Abbauprodukte in hinreichendem Umfang von Regenwasser abgespült werden und/oder im Verlauf des katalytischen Abbaus flüchtige Materialien erzeugt werden, welche sich erst gar nicht auf den selbstreinigenden Oberflächen ablagern. Die zum Erhalt der gewünschten Regeneration der Oberflächen benötigte Geschwindigkeit kann dabei entsprechend der gewählten Teilchengröße und/oder Oberflächenrauigkeit so eingestellt werden, daß der katalytische Abbau des Bindemittels auch nicht zu einer Verkürzung von Sanierungsintervallen führt.

Im Hinblick auf die gewünschte Einstellbarkeit der Abbaugeschwindigkeit und/oder der Eigenschaften der Abbauprodukte hat es sich als besonders günstig erwiesen, wenn das Bindemittel zumindest teilweise photokatalytisch abbaubar ist und das katalytisch wirksame Mittel mindestens ein photokatalytisch wirksames Metalloxid aufweist.

Ein photokatalytisch abbaubares Bindemittel kann eine wässrige Polymerdispersion, eine in Wasser redispergierbare Polymerdispersion, ein hydrophobes Harz und/oder ein Harzvorprodukt aufweisen.

Das photokatalytisch wirksame Mittel kann in Form eines photokatalytisch wirksamen Metalloxids vorliegen. Unter Berücksichtigung der gewünschten Abbaueigenschaften kann das photokatalytisch wirksame Mittel ein Oxid von Titan, Zink, Eisen, Mangan, Molybdän und/oder Wolfram, vorzugsweise mit einem Anteil von mindestens 60 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 80 Gew.-%, insbesondere mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des katalytisch wirksamen Mittels, aufweisen. Eine weitere Einstellbarkeit der katalytischen Eigenschaften und der erzeugten Abbauprodukte ist erreichbar, wenn das katalytisch wirksame Mittel mindestens ein Ion, ausgewählt aus C, N oder der aus Pt, Rh, Mn, Cr, Ru, Ni, Pd, Fe, Co, Ir, Cu, Mo, Zr, Re, Ag und Au, in Form ihrer Oxide und/oder Halogenide bestehenden Gruppe, vorzugsweise mit einem Anteil von 40 Gew.-% oder weniger, besonders bevorzugt 20 Gew.-% oder weniger, insbesondere 10 Gew.-% oder weniger, bezogen auf das Gesamtgewicht des katalytisch wirksamen Mittels, aufweist. Dadurch läßt sich die katalytische Eigenschaft auch mit Wellenlängen z. B. im sichtbaren Bereich des solaren Spektrums anregen, wodurch die Funktion der Beschichtung auch auf z. B. der Sonne abgewandten Nordseiten eines Gebäudes gewährleistet ist. Zum Abbau organischer Materialien einsetzbare Photokatalysatoren sind in der DE 197 57 496 A1 beschrieben. Der Offenbarungsgehalt dieser Schrift wird hinsichtlich des Aufbaus und

der Zusammensetzung von Photokatalysatoren hiermit durch ausdrückliche Inbezugnahme in diese Beschreibung aufgenommen.

5 Beim Einsatz photokatalytisch abbaubarer Bindemittel in Verbindung mit photokatalytisch wirksamen Metalloxiden hat es sich als besonders vorteilhaft erwiesen, daß eine sich selbst erneuernde Oberfläche mit Lotus-Effekt-Eigenschaften erhalten wird, wobei die Selbstreinigung durch einen zusätzlich stattfindenden, photokatalytischen Abbau organischer Verschmutzungen unterstützt wird.

10 Im Hinblick auf den Erhalt besonders guter Selbstreinigungseigenschaften hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn das katalytisch wirksame Mittel Zinksulfid, Zinkoxid oder Titandioxid, vorzugsweise in teilkristalliner oder in Anatasform, aufweist.

15 Unter Verwendung erfindungsgemäßer Beschichtungsmaterialien werden besonders gute Selbstreinigungseigenschaften erreicht, wenn der Füllstoff Teilchen mit einer Größe und/oder Oberflächenrauigkeit von 10 µm oder weniger, insbesondere 1 µm oder weniger, besonders bevorzugt Nanofüllstoffe in Form hochdisperser Kieselsäure aufweist, weil auf diese Weise eine herausragende Superhydrophobie erhalten wird. Das Beschichtungsmaterial enthält zweckmäßigerweise weniger als 60 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 40
20 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 30 Gew.-% Füllstoffe mit den gewünschten Teilchengrößen bzw. Oberflächenrauigkeiten.

25 Im Hinblick auf den Erhalt der gewünschten selbstreinigenden Eigenschaften hat es sich ferner als zweckmäßig erwiesen, wenn das Beschichtungsmaterial mit einem Überschuß an Bindemittel formuliert wird. Demnach bestehen Schichtungen nach der Erfindung aus unterkritischen oder kritischen Formulierungen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß der enthaltene Füllstoff mindestens teilweise aus einem Nanopartikel, wie z.B. hochdisperse Kieselsäure, besteht. Unter einer kritischen bzw. unterkritischen Formulierung versteht der Fachmann dabei eine Formulierung, bei der ggf. vorhandene Pigmente, Füllstoffe
30 und ggf. Zwischenräume vollständig vom Bindemittel umgeben bzw. ausgefüllt sind. Die Beschichtungsmaterialoberfläche bzw. unter Verwendung entsprechender Beschichtungsmaterialien erhaltene Filmoberfläche wird im getrockneten und ausgehärteten Zustand von einer geschlossenen Schicht aus Bindemittel und Füllstoffen/Pigmenten gebildet. Eine derart gestaltete Oberfläche einer Beschichtung zeigt noch keine selbstreinigenden Eigen-
35 schaften. Durch die Zugabe von photokatalytisch wirksamen Metalloxiden, wie z.B. die in

der DE 197 57 496 beschriebenen hochporösen Photokatalysatoren zur Verwertung von sichtbarem Licht bzw. in einfachster Form auch durch Zinksulfid, Zinkoxid oder Titandioxid, vorzugsweise in teilkristalliner oder Anatasform, wird durch den unter Einwirkung von Tages- bzw. UV-Licht katalytisch induzierten Abbau von organischen Bestandteilen der Bindemittelfilm, beginnend bei der äußeren Schicht der Außenoberfläche, abgebaut. Durch diesen Abbau an Bindemittel werden die vorzugsweise eingesetzten Nanofüllstoffe freigelegt und bilden eine Mikrooberflächenstruktur mit hydrophoben Eigenschaften. Vorteilsweise können auch Kombinationen zwischen Polymerdispersionen und Nanopartikeln, wie z. B. hochdisperse Kieselgele, sog. Nanokomposits, verwendet werden. Bei Nanokomposits sind die Nanopartikel bereits an der Oberfläche der Polymerdispersionsteilchen angelagert. Durch den photokatalytischen Abbau nicht nur des Bindemittels, sondern auch etwaiger sich auf der Oberfläche befindender organischer Schmutzpartikel wird eine gegenüber dem Stand der Technik deutlich wirksamere und dauerhafte selbstreinigende Funktion erreicht. Dabei wird durch den ständig erfolgenden Abbau an Bindemittel die Oberfläche laufend erneuert und ein Nachlassen der selbstreinigenden Eigenschaften durch den Verlust der Mikrostruktur zuverlässig vermieden.

Der photokatalytisch induzierte Abbau ist gegenüber den bereits beschriebenen kreidenden Oberflächen jedoch stark reduziert, so daß die für kreidende Oberflächen geltenden Nachteile vermieden werden können.

ANSPRÜCHE

1. Beschichtungsmaterial mit einem Bindemittel und mindestens einem Teilchen mit einer Größe und/oder Oberflächenrauigkeit von 100 µm oder weniger, aufweisendem Füllstoff sowie einem photokatalytisch wirksamen Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel zumindest teilweise durch die photokatalytische Wirkung abgebaut wird und eine mikrostrukturierte, selbstreinigende Oberfläche entsteht.
5
2. Beschichtungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel zumindest teilweise photokatalytisch abbaubar ist und das katalytisch wirksame Mittel mindestens ein photokatalytisch wirksames Metalloxid aufweist.
10
3. Beschichtungsmaterial nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel eine wäßrige Polymerdispersion, eine in Wasser redispersierbare Polymerdispersion, ein hydrophobes Harz und/oder ein Harzvorprodukt oder sog. Nanokomposits aufweist.
15
4. Beschichtungsmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel Silikon oder Silikat enthält.
20
5. Beschichtungsmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das katalytisch wirksame Mittel ein Oxid von Titan, Zink, Eisen, Mangan, Molybdän und/oder Wolfram, in einem Anteil von 60 Gew.-% oder mehr, vorzugsweise 80 Gew.-% oder mehr, insbesondere 90 Gew.-% oder mehr, bezogen auf das Gesamtgewicht des katalytisch wirksamen Mittels, aufweist.
25
6. Beschichtungsmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das katalytisch wirksame Mittel mindestens ein Ion, ausgewählt aus C, N oder der aus Pt, Rh, Mn, Cr, Ru, Ni, Pd, Fe, Co, Ir, Cu, Mo, Zr, Re, Ag und Au in Form ihrer Oxide und/oder Halogenide bestehenden Gruppe, vorzugsweise mit einem Anteil von 40 Gew.-% oder weniger, besonders bevorzugt 20 Gew.-% oder weniger, insbesondere 10 Gew.-% oder weniger, bezogen auf das Gesamtgewicht des katalytisch wirksamen Mittels, aufweist.
30

7. Beschichtungsmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das katalytisch wirksame Mittel aus Titandioxid in amorpher, teilkristalliner oder Anatasform besteht.

5 8. Beschichtungsmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Füllstoff Teilchen mit einer Größe und/oder Oberflächenrauigkeit von 10 µm oder weniger, insbesondere 1 µm oder weniger, besonders bevorzugt Nanofüllstoffe in Form hochdisperser Kieselsäure, aufweist.

10 9. Beschichtungsmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Nanofüllstoffen in Form hochdisperser Kieselsäure um Kieselgele handelt, die durch Fällung im Sol-Gel-Prozeß hergestellt werden.

15 10. Beschichtungsmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Beschichtungsmaterial mit einem Überschuß an Bindemittel formuliert ist.

20 11. Beschichtungsmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es Pigmente und/oder handelsübliche Additive, insbesondere Erstarrungsbeschleuniger und/oder -verzögerer, aufweist.

12. Verwendung eines Beschichtungsmaterials nach einem der vorhergehenden Ansprüche zur Beschichtung von Fassaden und/oder anderen Bauwerksteilen.

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Beschichtungsmaterial mit einem Bindemittel und mindestens einem Teilchen mit einer Größe und/oder Oberflächenrauigkeit von 100 µm oder weniger aufweisendem Füllstoff sowie einem photokatalytisch wirksamen Mittel, wobei das Bindemittel zumindest teilweise durch die photokatalytische Wirkung abgebaut wird und eine mikrostrukturierte, selbstreinigende Oberfläche entsteht.